

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3234225号

(P3234225)

(45)発行日 平成13年12月4日(2001.12.4)

(24)登録日 平成13年9月21日(2001.9.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

10/40

10/40

Z

請求項の数7(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-507510

(86) (22)出願日 平成4年9月29日(1992.9.29)

(65)公表番号 特表平7-500220

(43)公表日 平成7年1月5日(1995.1.5)

(86)国際出願番号 P C T / G B 9 2 / 0 1 7 8 7

(87)国際公開番号 W O 9 3 / 0 8 6 1 2

(87)国際公開日 平成5年4月29日(1993.4.29)

審査請求日 平成11年9月24日(1999.9.24)

(31)優先権主張番号 9 1 2 1 9 1 2 . 1

(32)優先日 平成3年10月16日(1991.10.16)

(33)優先権主張国 イギリス (G B)

(73)特許権者 999999999

エイイーエイ テクノロジー バプリッ

ク リミテッド カンパニー

イギリス オーエックス11 0アールエ

イ オックスフォードシャー ディドコ

ット ハーウェル 329

(72)発明者 ニート ロビン ジョン

イギリス オックスフォードシャー オ

ックスフォード オーエックス3 0キ

ュービー オールド マーストン ロッ

ジ クローズ 37

(74)代理人 999999999

弁理士 中村 稔 (外6名)

審査官 青木 千歌子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二酸化チタンをベースとした材料を含む再充電できる電池

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】理論式 $\text{Li}_x\text{TiO}_3$ を有する材料を活性電極材料として導入した再充電できる電気化学的電池であって、理論式中Xが0.5~1.0であり、かつ、前記材料が高温においてルチル型二酸化チタン内へのリチウムの電気化学的挿入により作られることを特徴とする前記電池。

【請求項2】該高温が100℃~150℃である請求項1に記載の電池。

【請求項3】理論式 $\text{Li}_x\text{TiO}_3$ を有する材料を活性材料として含むカソードを有する再充電できる電気化学的電池の製造法であって、理論式中のXが0.5~1.0であり、かつ、次の連続した工程を含むことを特徴とする前記電池の製造法:

(i) 活性材料としてのリチウムを含むアノード、リチウムイオンを導く非水電解質、及び活性カソード材料と

2

してのルチル型二酸化チタンを含むカソードを有する電気化学的電池を組み立てること、及び

(ii) カソード材料が化学式 $\text{Li}_x\text{TiO}_3$ の材料に変わるように高温で電池を放電すること。

【請求項4】該高温が100℃~150℃である請求項3に記載の製造法。

【請求項5】該高温が約120℃である請求項3に記載の製造法。

【請求項6】該電解質がソリッドステート電解質である請求項3~5に記載の製造法。

【請求項7】活性アノード材料としてリチウムを含むアノード、リチウムイオンを導く非水電解質、及び理論式 $\text{Li}_x\text{TiO}_3$ を有する前記材料を活性素材として含むカソードを含む請求項1又は2に記載の再充電できる電気化学的電池。

BEST AVAILABLE COPY

## 【発明の詳細な説明】

本発明は二酸化チタンをベースとした材料を導入した再充電できる電池、及びそのような電気化学的電池を製造する方法に関する。

二酸化チタンはアナターゼとルチルの2つの型で存在する。今までに、リチウムは、かなり異なる範囲までこれらの2つの型内に入り込めるということがわかっている。アナターゼチタニアを $n$ -ブチルリチウムで化学リチオ化することにより最大化学量の $\text{Li}_x\text{TiO}_3$ が得られる(エム エス ウィットニングハムら(M. S. Whittingham) , J. Electrochem. Soc., 124, 1388 (1977) 参照) が、2アトミック%にすぎないごく少量のリチウムが、化学的にルチル型に入り込めることも報告されている(ディダブリュ マーフィら(D. W. Murphy) , Solid State Ionics, 9&10, 413 (1983) 参照)。リチオ化アナターゼ材料 $\text{Li}_x\text{TiO}_3$ は、過塩素酸リチウム/プロピレンカーボネートの電解質を用い平均電圧が約1.7Vである電気化学的電池において $x$ が0.15~0.45の範囲を循環する(エフボニノら(F. Bonino) , J. Power Sources, 6, 261, (1981) 参照) が、そのような電池においてルチルチタニアはわずかな容量しかないこと、及び極めて低い放電電圧を有していることが見出された。

本発明は、高温においてリチウムをルチル型の二酸化チタン内へ電気化学的に挿入することにより、理論式 $\text{Li}_x\text{TiO}_3$  (式中 $x$ は0.5~1.0) を有する材料を活性電極材料として導入した再充電できる電気化学的電池を提供する。この材料は6方晶形であると考えられる。

第2の態様においては、本発明は、理論式 $\text{Li}_x\text{TiO}_3$  (式中 $x$ は0.5~1.0) を有する材料を活性電極材料として含むカソードを有する再充電できる電気化学的電池を製造する方法を提供し、この方法は次の連続した工程を含んでいる。

(1) 活性材料としてのリチウムを含んだアノード、リチウムイオンを導く非水電解質、及び活性カソード材料としてのルチル型の二酸化チタンを含むカソードを有する電気化学的電池を組み立てること、及び

(2) カソード材料が化学式 $\text{Li}_x\text{TiO}_3$ の材料に変わるように高温で該電池に放電すること。

好ましくは、該高温は100℃以上、例えば100℃~150℃、最も好ましくは約120℃である。該電解質は、ポリ(エチレンオキシド)と $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ または $\text{LiClO}_4$ のようなリチウム塩との複合体を含有するのが好ましく、これによりソリッドステート電解質が得られる。

次に、添付図面を参照して本発明をさらに説明する。

図1は、アナターゼ型二酸化チタンを組み込んだ電気化学的電池の放電の図を示す。

図2は、ルチル型二酸化チタンを組み込んだ電気化学的電池の放電の図を示す。

図3は、図1と図2の電池の放電サイクルにおける収容量の変化について示す。

図4のa~dは、ルチル型二酸化チタンを組み込んだ電池の最初の放電の間の連続した段階におけるX線回折パターンを示す。

2つの異なった型の二酸化チタンであるアナターゼとルチルを用いて実験を行った。二酸化チタンサンプル、ケッチェンカーボンブラック(ketjen carbonblack)、ポリ(エチレンオキシド)(PEO)(分子量4000000)及び $\text{LiClO}_4$ を含む複合カソードを、ニッケル集電装置上に適切な溶媒スラリーからドクターブレードキャストイングによって製造した。得られたカソードは、二酸化チタン45容量%、カーボン5容量%、 $\text{PEO-LiClO}_4$  ([EOユニット]/[Li]=12) 50容量%の組成を有し、かつ、 $\text{TiO}_2$ への1つのリチウムの挿入に対応する $335\text{mA h}^{-1}$ の値をベースとした約 $1\text{mA h cm}^{-2}$ の容量を有している。電解質 $\text{PEO-LiClO}_4$  ([EOユニット]/[Li]=12)のシートを、シリコン剥離紙上にアセトニトリル溶液からキャストイングした。40 $\text{cm}^2$ の活性面積を有するリチウム箔アノードを含むソリッドステート電池を、ドライルーム( $T=20^\circ\text{C}$  露点温度 $-30^\circ\text{C}$ )で構築し、熱と圧力の両方を用い、ニッケル箔集電装置、厚さ約36ミクロンの複合カソード層、厚さ約85ミクロンのポリマー電解質層、厚さ約100ミクロンのリチウムホイルからなる電池を組み立てた。その電池をパッケージに入れ、テストのために120℃のオープンにおいた。

オープン内で、2時間経過後に2型の電池の交換インピーダンスを測定した結果、これらの結合ルチルにアナターゼ電池と比べ全体的に数倍大きなインピーダンスが起こることがわかった。このことは、ルチル材料の低電子導電率と一致している。アナターゼ電池とルチル電池の開回路電圧は両方とも、2.4~2.6Vの範囲内であった。

その後、該電池を120℃の恒温であらかじめセットされた電圧の制限内の一定の電流モードにおいて、コンピューター調節できる充電/放電・機器を用いて、放電及び循環した。最初の電池循環はC/8の比(すなわち、100%の効率ならば8時間後に完全に放電するような比)で3.0~1.2Vの範囲において行った。

図1は、アナターゼ電池の1、2、10、20番目の放電曲線を図示したものである。アナターゼの最初の放電では、2つの異なる停滞時期が生じる。1.78Vでの最初の停滞は $\text{Li}_x\text{TiO}_3$ 組成まで継続し、最終組成は理論上のエネルギー密度約 $565\text{W h kg}^{-1}$ に相当する $\text{Li}_{1.0}\text{TiO}_3$ である。第2の放電曲線は低い収容量にもかかわらず最初の曲線に似ており、アナターゼ構造が保持され、リチウムイオンの最初の挿入に続いていることを暗に示している。 $\text{Li}_x\text{TiO}_3$ の深さへ放電した電池から得られたアナターゼカソードから得られたパターンは循環していないカソードから得られたものと本質的に同じであるというX線回折によって、このことを確認した。アナターゼ材料において循環する際に生じる乏しい収容量の保持の原

因は、いまだにわかっていない。

次に、図2は、ルチル電池の1、2、10、20番目の放電曲線を図示したものである。最初の放電では、ルチルサンプル中に少量のアナターゼ不純物が入っていたと考えられる約1.75Vでの短いステップがあり、放電収容量のほとんど（約90%）が1.50~1.40Vの間で起こる。1.2Vにおける中断までの完全放電により、理論上のエネルギー密度約500W h kg<sup>-1</sup>に相当する最終組成Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub>を提供する。（該リチウムポリマー電解質電池におけるルチル型二酸化チタン内への1つのチタンに対する1つのリチウムの挿入は、周囲温度においてリチウムがルチル二酸化チタンへ首尾よく取り込まれたかなり低いレベルとは、全く対照的である）。第2の放電は、最初の放電（すなわちLi<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>のXが0.5~1.0の間で循環しているとき）により得られたおよそ半分の収容量値まで連続して減少する電池電圧を示す。平均電圧1.73Vは、理論上のエネルギー密度約290W h kg<sup>-1</sup>に相当する。その後続く放電曲線のすべてが形と容量の点でかなり似ている。

次に、図3は、最初の30サイクルについてのサイクル数に伴う、2型の電池の収容量の変動を図示したものである。リチオ化ルチル材料はうばらしい可逆性を持つことが明らかである。確かにルチル電池は、放電比がCまたはC/2であっても、250サイクルといった大きなサイクル後、容量がほとんど減少しないことがわかった。

次に、図4は、異なる深さへ放電したルチル二酸化チタンでできた電池から取り出された複合カソードについてのX線回折パターンを示す。これらのパターンは、copper k-alpha放射線を用い、パルスの大きさの区別、弯曲グラファイト第2（curved graphite secondary）モノクロメーター及び、データ収集を組み込み、コンピューター調節での10~70度の2θ範囲における処理をした回折計器を用いて得られた。図4のaは、非放電ルチルTiO<sub>2</sub>のパターンを示す。図4のbは、Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub>組成へ放電した複合カソードのパターンを示し、この時ルチルの構造は全く無傷である。（2θの範囲の19.0と23.5で現れるピークは結晶性ポリマーに関する）。図4のcは、Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub>組成の50%放電の深さで、表1におけるd-格子間隔（the d-spacings）によって特徴づけられた道程されていないリチウム二酸化チタンの際立った位相の27.5°における最も強いルチル反射の強度にお

ける、強烈な減少を示す。（カソードサンプルの複合体の性質がX線回折のデータの特性を限定するので主な反射のみを示す）。図4のdは、Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub>組成において、ヒューストン（Hewston）とチャンパーランド（Chamberland）（J. Phys. Chem. Solids, Vol. 48, No. 2, 97（1987）参照）によって初めて報告された6方晶形LiTiO<sub>2</sub>のX線回折パターンに似た主な位相を示すが、Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub>組成であると思われるまだ同定されていない位相と関連するピークは、消滅している。TiO<sub>2</sub>ルチルへのリチウムの挿入は、概略Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub>組成の中間相を介して生じると思われ、さらにリチオ化しても6方晶形のLiTiO<sub>2</sub>組成は形成しない。おそらく、中間相の形成に対する活性障害が周囲温度におけるその形成を排除しているのであろう。

表1

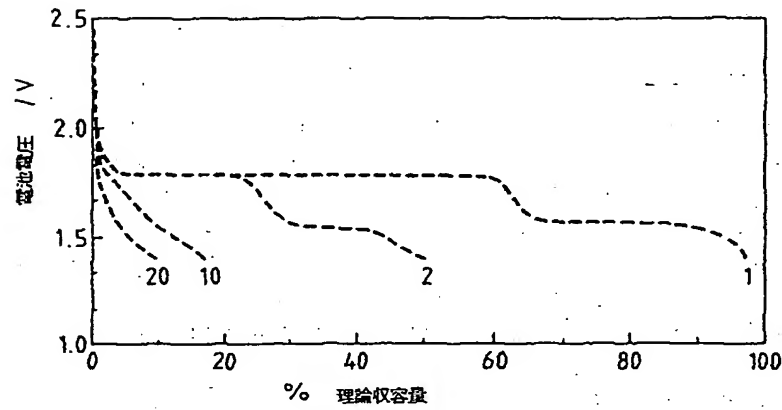
Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub>のX線回折データ

| 強度  | 面間隔/nm |
|-----|--------|
| 95  | .344   |
| 100 | .249   |
| 65  | .222   |
| 80  | .174   |

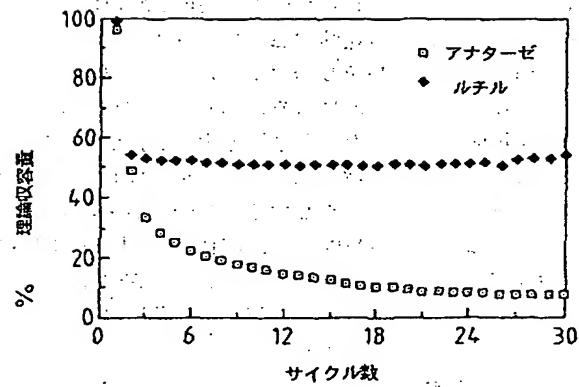
約50hmから約10hmへの電池抵抗の極端な減少は、Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub>組成までの範囲においてTiO<sub>2</sub>ルチル電池の最初の放電の間に見られるが、その次のサイクルの間は該電池抵抗は放電状態から本質的に独立している。このことは、より高伝導性の材料を得られるというようなTiO<sub>2</sub>ルチルの構造変化と関連のある最初の抵抗低下と一致する。電池抵抗における同様の減少を、アナターゼTiO<sub>2</sub>電池の最初の放電の間は見ることができない。

したがって、120℃で操作するリチウムポリマー電解質電池において、リチウム1molが、TiO<sub>2</sub>のアナターゼとルチルのポリモルファス（polymorphs）の両方に電気化学的に入り込めることが明らかである。循環においてアナターゼ型は容量の保持が乏しいことを示した。最初の放電の間、ルチル材料は6方晶形LiTiO<sub>2</sub>を生ずる構造の変化を受ける。ルチルから現場で作られたこの6方晶形LiTiO<sub>2</sub>は、Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub>（式中Xは0.5~1.0）の組成範囲にわたってすばらしい可逆性及び高比率性能を示す。平均電圧は約1.73Vで、理論上のエネルギー密度290W h kg<sup>-1</sup>に相当する。

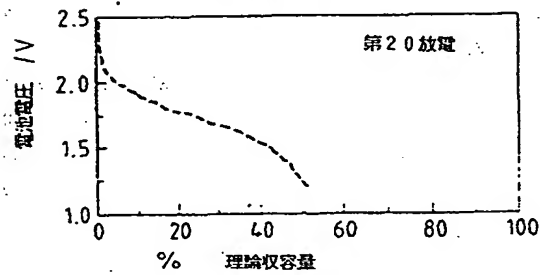
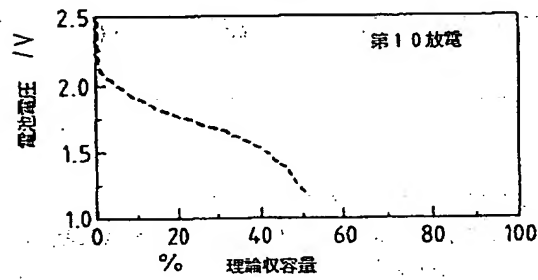
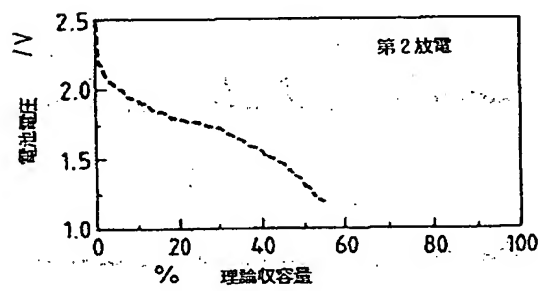
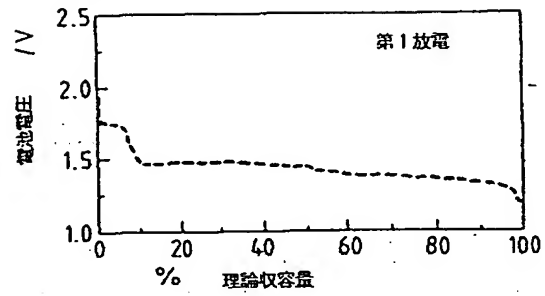
【第 1 図】



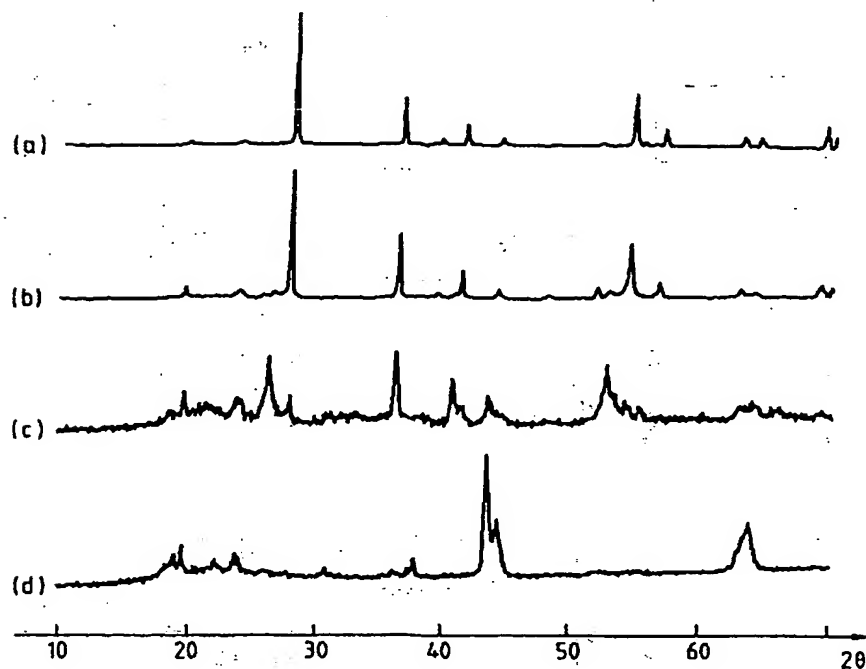
【第 3 図】



【第 2 図】



【第4図】



フロントページの続き

(72)発明者 マックリン ウィリアム ジェームズ  
イギリス オックスフォードシャー オ  
ックスフォード オーエックス2 6エ  
ルビー バンバリー ロード 119- タ  
ックリー エンド 33

(56)参考文献 Journal of Power  
Sources, 20 (1987) (米) p.  
127-134

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01M 4/58

H01M 4/02 - 4/04

H01M 10/40